

**Semaine 18 : du 24/02 au 28/02**

Le programme de colles contient :

- les chapitres G3, D4 et H0 cours et exercices ;
- le chapitre D5 cours uniquement ;
- les blocs **4.1** et **4.2** du programme de PCSI Chimie ainsi que les blocs **1.7.1**, **1.7.2** et **1.7.3** du programme de PCSI Physique avec les questions de cours suivantes :

Ch 4.1.a. Donner l'équation-bilan puis tracer le diagramme de prédominance associé au couple acide acétique / ion acétate ( $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$ ),  $pK_a = 4,76$ .

Ch 4.1.b. Écrire les équations de dissolution et exprimer les produits de solubilité  $K_s$  des composés suivants :  $\text{PbSO}_4$  (sulfate de plomb) et  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  (hydroxyde de fer III). À quelle condition sur les concentrations  $[\text{Pb}^{2+}]$  et  $[\text{SO}_4^{2-}]$  le précipité  $\text{PbSO}_4$  existe-t-il ?

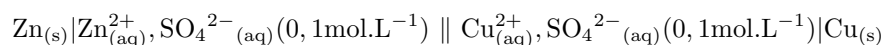
Ch 4.1.c. Calculer la solubilité (en  $\text{mol.L}^{-1}$ ) du carbonate d'argent  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  (dissocié en ions  $\text{Ag}^+$  et ions carbonate  $\text{CO}_3^{2-}$ ) dans l'eau à 298 K, température à laquelle  $K_s = 8,1 \cdot 10^{-18}$ .

Ch 4.1.d. Tracer le domaine d'existence de l'hydroxyde de fer (II)  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ , pour lequel  $pK_s = 15,1$  pour une concentration  $[\text{Fe}^{2+}] = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  fixée.

Ch 4.2.a. Calculer les nombres d'oxydation du fer dans Fe et  $\text{Fe}^{3+}$ , du manganèse dans  $\text{MnO}_2$  et  $\text{MnO}_4^-$ , du chrome dans  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ , du chlore dans  $\text{ClO}^-$ .

Ch 4.2.b. On considère les couples formés des ions thiosulfate  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  et tétrathionate  $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$  d'une part,  $\text{I}_{2(\text{aq})}$  et  $\text{I}^-$  d'autre part. Écrire les demi-réactions rédox associées et en déduire pour chacun des couples l'espèce oxydée et l'espèce réduite. Écrire l'équation-bilan de la réaction d'oxydoréduction entre les espèces de ces 2 couples. Quel est le sens prévisible de cette réaction si les potentiels standard valent 0,08 V pour le couple du thiosulfate et 0,54 V pour le couple de l'iode ?

Ch 4.2.c. La pile Daniell est schématisée par



avec  $E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ V}$  et  $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34 \text{ V}$ . Représenter le schéma de cette pile, en précisant l'anode, la cathode, et les sens de circulation des électrons et du courant dans le circuit électrique extérieur auquel est branchée la pile. Comment est assurée la continuité du courant électrique à l'intérieur de la pile ? Calculer la tension à vide de la pile.

Ph 1.7.1.a. À partir d'une carte de champ magnétique fournie, prévoir des propriétés du champ en terme de symétries et d'invariances.

## Chapitre G3 : Application du 2<sup>nd</sup> principe aux transformations physico-chimiques

### Questions de cours :

ChG3 - Établir la relation  $\Delta_r G = RT \ln \left( \frac{Q_r}{K^\circ} \right)$ . En déduire en fonction des valeurs de  $K^\circ$  et  $Q$  le sens d'évolution spontanée et la condition d'équilibre chimique d'un système chimique isobare et isotherme.

ChG3 - On considère les réactions  $2 \text{Fe}_{(s)} + \text{O}_{2(g)} = 2 \text{FeO}_{(s)}$  et  $\frac{3}{2} \text{Fe}_{(s)} + \text{O}_{2(g)} = \frac{1}{2} \text{Fe}_3\text{O}_{4(s)}$  de constantes thermodynamiques  $K_1^\circ$  et  $K_2^\circ$ . Exprimer en fonction de  $K_1^\circ$  et  $K_2^\circ$  la constante thermodynamique de la réaction  $6 \text{Fe}_{(s)} + \text{O}_{2(g)} = 2 \text{Fe}_3\text{O}_{4(s)}$ .

### Programme :

En transformations de la matière (p.35–36) :

Notions et contenus	Capacités exigibles
<b>7.2. Deuxième principe de la thermodynamique appliqué aux transformations physico-chimiques</b>	
Potentiel chimique d'une espèce chimique dans un mélange ; enthalpie libre d'un système chimique.	Donner l'expression (admise) du potentiel chimique d'un constituant en fonction de son activité.
Activité.	Exprimer l'enthalpie libre d'un système chimique en fonction des potentiels chimiques.
Enthalpie de réaction, entropie de réaction, enthalpie libre de réaction et grandeurs standard associées.	Justifier qualitativement ou prévoir le signe de l'entropie standard de réaction.
Relation entre enthalpie libre de réaction et quotient de réaction ; équilibre physico-chimique ; évolution d'un système chimique.	Relier création d'entropie et enthalpie libre de réaction lors d'une transformation d'un système physico-chimique à pression et température fixées.  Prévoir le sens d'évolution à pression et température fixées d'un système physico-chimique dans un état donné à l'aide de l'enthalpie libre de réaction.  Déterminer les grandeurs standard de réaction à partir des tables de données thermodynamiques et de la loi de Hess.
Constante thermodynamique d'équilibre ; relation de Van 't Hoff.	Citer et exploiter la relation de Van 't Hoff.  Déterminer la valeur de la constante thermodynamique d'équilibre à une température quelconque.  <b>Compétence expérimentale :</b> déterminer l'évolution de la valeur d'une constante thermodynamique d'équilibre en fonction de la température.
État final d'un système : équilibre chimique ou transformation totale.	Déterminer la composition chimique d'un système dans l'état final, en distinguant les cas d'équilibre chimique et de transformation totale, pour une transformation modélisée par une réaction chimique unique.
Optimisation thermodynamique d'un procédé chimique : <ul style="list-style-type: none"> <li>• par modification de la valeur de <math>K^\circ</math> ;</li> <li>• par modification de la valeur du quotient réactionnel.</li> </ul>	Identifier les paramètres d'influence et leur contrôle pour optimiser une synthèse ou minimiser la formation d'un produit secondaire indésirable.

## Chapitre D4 : Champ magnétique en régime stationnaire

### Questions de cours :

- ChD4 - Sur une distribution de courants donnée, exploiter les symétries et invariances pour en déduire des propriétés du champ magnétique.
- ChD4 - Établir l'expression du champ magnétique créé en tout point de l'espace par un fil infini puis par un fil épais et infini.
- ChD4 - Établir l'expression du champ magnétique créé en tout point de l'espace par un solénoïde infini en admettant que le champ extérieur est nul.
- ChD4 - Établir l'expression du champ magnétique créé en tout point de l'espace par une bobine torique.
- ChD4 - Établir l'expression des forces de Laplace s'exerçant sur une distribution volumique de courant.

### Programme :

En phénomènes de transport (p.21) :

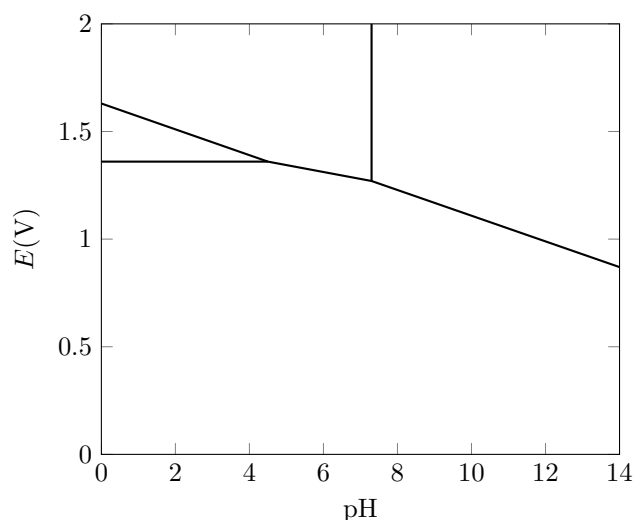
Notions et contenus	Capacités exigibles
<b>4.1. Symétries des champs électrique et magnétique</b>	
Symétries pour le champ électrique, caractère polaire du champ électrique.	Exploiter les symétries et invariances d'une distribution de charges et de courants pour en déduire des propriétés des champs électrique et magnétique.
Symétries pour le champ magnétique, caractère axial du champ magnétique.	
<b>4.4. Champ magnétique en régime stationnaire</b>	
Équations de Maxwell-Ampère et Maxwell-Thomson.	Énoncer les équations de Maxwell-Ampère et Maxwell-Thomson en régime variable et en régime stationnaire.
Conservation du flux magnétique.	Exploiter la conservation du flux magnétique et ses conséquences sur les lignes de champ magnétique.
Théorème d'Ampère.	Énoncer et appliquer le théorème d'Ampère.
	Établir l'expression du champ magnétique créé par un fil épais et infini, par un solénoïde infini en admettant que le champ extérieur est nul, et par une bobine torique.
Forces de Laplace.	Exprimer les forces de Laplace s'exerçant sur un conducteur filiforme et sur une distribution volumique de courant.

## Chapitre H0 : Révisions des diagrammes potentiel-pH

### Questions de cours :

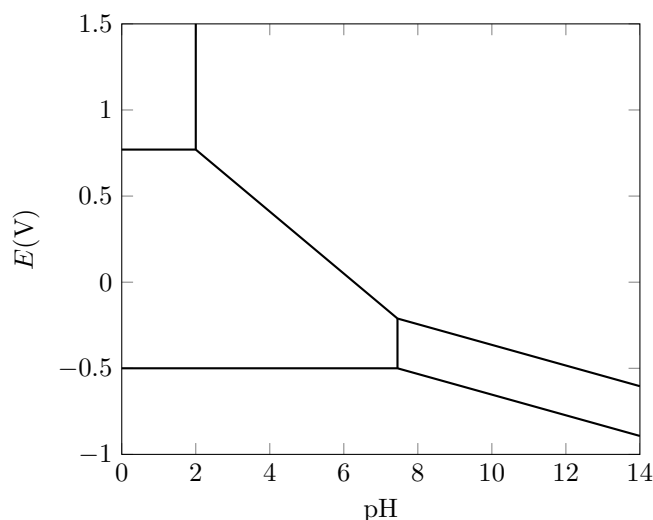
ChH0 - Tracer, en justifiant, l'évolution des courbes E-pH pour les couples de l'eau ( $H^+/H_2$ ) et ( $O_2/H_2O$ ).

ChH0 - On donne le diagramme potentiel-pH simplifié de l'élément chlore, comprenant les éléments  $Cl_{2(aq)}$ ,  $Cl_{(aq)}^-$ ,  $HClO_{(aq)}$  et  $ClO_{(aq)}^-$ . Assigner à chacun des domaines l'espèce correspondante. Établir les pentes des différents segments du diagramme à partir des équations-bilans liant les espèces qu'ils séparent. À quoi correspondent les segments verticaux dans les diagrammes potentiel-pH ?



Le dichlore dissous dans l'eau est-il stable à tout pH? Écrire les réactions de dismutation du dichlore selon la valeur du pH. Comment s'appelle la réaction se produisant en sens inverse ?

ChH0 - On donne le diagramme potentiel pH du fer comprenant les éléments  $Fe_{(s)}$ ,  $Fe_{(aq)}^{2+}$ ,  $Fe_{(aq)}^{3+}$ ,  $Fe(OH)_{2(s)}$  et  $Fe(OH)_{3(s)}$ . Assigner à chacun des domaines l'espèce correspondante. Superposer à ce diagramme le diagramme des espèces de l'eau ( $E^0(H_{(aq)}^+/H_{2(g)}) = 0$  V,  $E^0(O_{2(g)}/H_2O_{(l)}) = 1,23$  V) en prenant  $p = 1$  bar pour les espèces gazeuses. En déduire les formes du fer stables dans l'eau en fonction du pH. Écrire la réaction de l'eau avec le fer en milieu acide.



### Programme :

Dans le programme de PCSI Chimie (p.23–24) :

Notions et contenus	Capacités exigibles
<p><b>Diagramme potentiel-pH</b> Principe de construction, lecture et utilisation d'un diagramme potentiel-pH. Diagramme potentiel-pH de l'eau.</p>	<p>Associer les différents domaines d'un diagramme potentiel-pH fourni à des espèces chimiques données. Déterminer, par le calcul, la valeur de la pente d'une frontière d'un diagramme potentiel-pH. Justifier la position d'une frontière verticale dans un diagramme potentiel-pH. Prévoir le caractère thermodynamiquement favorisé ou non d'une transformation par superposition de diagrammes potentiel-pH. Discuter de la stabilité des espèces dans l'eau. Prévoir une éventuelle dismutation ou médimutation en fonction du pH du milieu. Confronter les prévisions à des données expérimentales et interpréter d'éventuels écarts en termes cinétiques.</p>

## Chapitre D5 : Équations de Maxwell et ARQS magnétique

### Questions de cours :

ChD5 - Sachant  $\text{div}(\text{rot } \vec{A}) = 0$ , vérifier la compatibilité des équations de Maxwell avec l'équation locale de conservation de la charge.

ChD5 - Soit l'équation locale de Poynting :

$$\frac{\partial u_{em}}{\partial t} + \text{div } \vec{\Pi} + p_v = 0$$

Expliciter la signification des différents termes.

### Programme :

En électromagnétisme (p.22) :

Notions et contenus	Capacités exigibles
<b>4.5. Électromagnétisme dans l'ARQS</b>	
Courants de déplacement.	Établir la compatibilité des équations de Maxwell avec la conservation de la charge.
ARQS magnétique.	Simplifier les équations de Maxwell et l'équation de conservation de la charge dans l'ARQS en admettant que les courants de déplacement sont négligeables.  Étendre le domaine de validité des expressions des champs magnétiques obtenues en régime stationnaire.

Notions et contenus	Capacités exigibles
<b>6.1.3. Bilan de Poynting de l'énergie électromagnétique dans un milieu quelconque</b>	
Densité volumique d'énergie électromagnétique et vecteur de Poynting. Équation locale de Poynting.	Identifier les différents termes de l'équation locale de Poynting.  Exprimer la puissance rayonnée à travers une surface à l'aide du vecteur de Poynting.